

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 744 914**

②1 N° d'enregistrement national : **96 01850**

⑤1 Int Cl<sup>6</sup> : A 61 K 7/40

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

**A1**

②2 Date de dépôt : 15.02.96.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 22.08.97 Bulletin 97/34.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : RHONE POULENC CHIMIE — FR.

⑦2 Inventeur(s) : CHOPIN THIERRY, DUPUIS  
DOMINIQUE et WILLEMIN CLAUDIE.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire :

⑤4 DISPERSION DE DIOXYDE DE TITANE, POUDRE A BASE DE DIOXYDE DE TITANE, LEUR UTILISATION  
DANS LES FORMULATIONS COSMETIQUES.

⑤7 La présente invention concerne une dispersion de par-  
ticules de dioxyde de titane anatase obtenue par:

1. hydrolyse d'un composé du titane A en présence d'au  
moins un composé B choisi notamment parmi:

(i) les acides qui présentent:  
- soit un groupement carboxyle et au moins deux groupe-  
ments hydroxyles et/ou amines,  
- soit au moins deux groupements carboxyles et au  
moins un groupement hydroxyle et/ou amine,

(ii) certains acides phosphoriques organiques,  
et en présence de germes de dioxyde de titane anatase  
présentant une taille d'au plus 8 nm et dans un rapport  
pondéral exprimé en  $\text{TiO}_2$  présent dans les germes titane  
présent avant introduction des germes dans le milieu d'hy-  
drolyse, exprimé en  $\text{TiO}_2$ , compris entre 0,01% et 3%.

2. récupération des particules obtenues à la suite de l'hy-  
drolyse et remise en dispersion de ces particules,

3. traitement des particules issues de l'étape 2 par préci-  
pitation d'une couche d'au moins un sel, oxyde ou hydro-  
xyde métallique.

L'invention concerne aussi une poudre à base de  
dioxyde de titane comprenant des agglomérats de particu-  
les d'oxyde de titane sous forme anatase, la taille des ag-  
glomérats étant comprise entre 1 et 40  $\mu\text{m}$  et celle des par-

ticules entre 25 et 100 nm.

Enfin, l'invention concerne l'utilisation de cette dispersion  
ou de cette poudre pour la préparation de formulations  
pour cosmétiques, pour vernis, pour peintures, dans les  
plastiques, et en particulier de compositions cosmétiques  
anti-UV.

FR 2 744 914 - A1



## **DISPERSION DE DIOXYDE DE TITANE, POUDRE A BASE DE DIOXYDE DE TITANE, LEUR UTILISATION DANS LES FORMULATIONS COSMETIQUES**

La présente invention concerne une nouvelle dispersion de dioxyde de titane  
5 anatase présentant des propriétés anti-UV, utilisable notamment dans les formulations cosmétiques.

Il est connu d'utiliser le dioxyde de titane en tant qu'agent anti-UV dans de  
nombreuses applications en particulier en cosmétique, peinture, plastique, ...

10 Le dioxyde de titane utilisé est en général de type cristallin rutile car ce dernier présente de plus faibles propriétés photocatalytiques que l'anatase. Ce point est essentiel, car le dioxyde de titane photocatalytique dégrade en présence de lumière les composés organiques qui se trouvent à son contact. Cette propriété présente de grands inconvénients essentiellement dans le domaine de la cosmétique.

15 Le dioxyde de titane de type cristallin anatase, étant connu pour ses propriétés photocatalytiques élevées n'est donc pas utilisé dans ces applications. Pourtant, il présente sous certains aspects des avantages plus intéressants que le dioxyde de titane type rutile. En particulier, on contrôle facilement sa taille : il est donc aisé d'obtenir des particules de dioxyde de titane anatase de faible taille, et qui incorporées dans des  
20 formulations (crème cosmétique, formulation pour vernis, ...) sont invisibles. Au contraire, le dioxyde de titane rutile donne souvent un aspect blanchâtre aux formulations. Dans les formulations cosmétiques en particulier, on observe lors de leur application un blanchiment sur la peau.

Un but de la présente invention est de proposer un dioxyde de titane de type  
25 cristallin anatase dont les propriétés photocatalytiques seraient contrôlées de manière à pouvoir l'utiliser dans des formulations cosmétiques, peinture, ... sans dégrader les autres composants des formulations ou les substrats sur lesquels elles sont déposées.

Dans ce but, l'invention concerne une dispersion de particules de dioxyde de titane anatase obtenue par :

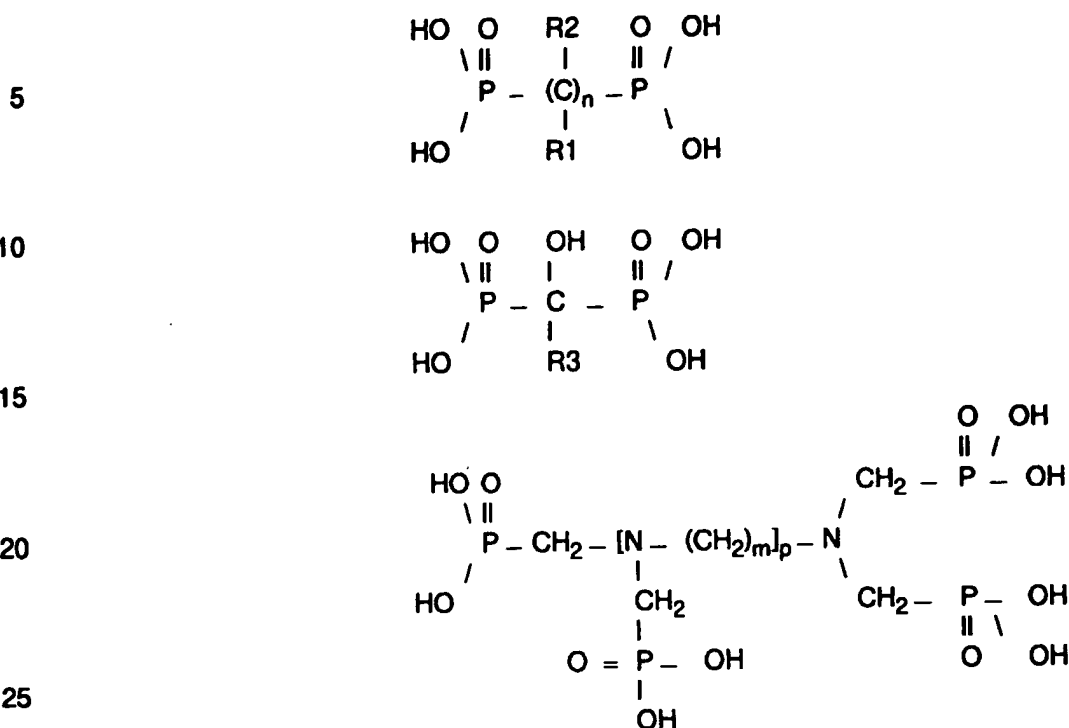
30 1. hydrolyse d'au moins un composé du titane A en présence d'au moins un composé B choisi parmi :

(i) les acides qui présentent :

- soit un groupement carboxyle et au moins deux groupements hydroxyles et/ou amines,

35 - soit au moins deux groupements carboxyles et au moins un groupement hydroxyl et/ou amin ,

(ii) les acides phosphoriques organiques de formules suivantes :



dans lesquelles, n et m sont des nombres entiers compris entre 1 et 6, p est un nombre entier compris entre 0 et 5, R1, R2, R3 identiques ou différents représentant un groupement hydroxyle, amino, aralkyl, aryl, alkyl ou l'hydrogène,

**(iii) les composés capables de libérer des ions sulfates en milieu acide,**

**(iv) les sels des acides décrits ci-dessus,**

et en présence de germes de dioxyde de titane anatase présentant une taille d'au plus 8 nm et dans un rapport pondéral exprimé en  $\text{TiO}_2$  présent dans les germes/titane 35 présent avant introduction des germes dans le milieu d'hydrolyse, exprimé en  $\text{TiO}_2$ , compris entre 0,01% et 3 %.

**2. récupération des particules obtenues à la suite de l'hydrolyse et remise en dispersion de ces particules,**

3. traitement des particules issues de l'étape 2 par précipitation d'une couche d'au  
40 moins un sel, oxyde ou hydroxyde métallique.

Dans ce but, l'invention concerne également une poudre à base de dioxyde de titane comprenant des agglomérats de particules de dioxyde de titane sous forme anatase, la taille des agglomérats étant comprise entre 1 et 40  $\mu\text{m}$  et celle des particules entre 25 et 100 nm.

45 Par ailleurs, le procédé de préparation de cette poudre est caractérisé en ce qu'on sépare les particules de la phase liquide de la dispersion précédemment décrite.

L'invention concerne aussi l'utilisation de cette dispersion et de cette poudre en tant qu'agent anti-UV dans les formulations pour cosmétiques, peintures, vernis, dans les plastiques ; et plus particulièrement une composition cosmétique anti-UV comprenant au moins une dispersion et/ou au moins une poudre selon l'invention, en 5 quantité telle que la teneur de ladite composition en dioxyde de titane est d'au moins 1 %, de préférence d'au plus 25 % en poids.

D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention apparaîtront plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui vont suivre.

10

L'invention concerne tout d'abord une dispersion de particules de dioxyde de titane anatase obtenue par :

1. hydrolyse d'au moins un composé du titane A en présence d'au moins un composé B choisi parmi :

15

(i) les acides qui présentent :

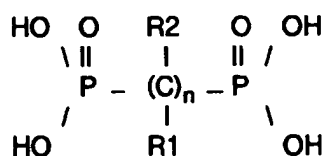
- soit un groupement carboxyle et au moins deux groupements hydroxyles et/ou amines,

- soit au moins deux groupements carboxyles et au moins un groupement hydroxyle et/ou amine,

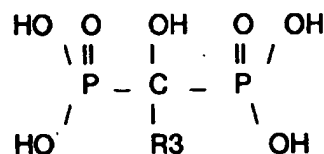
20

(ii) les acides phosphoriques organiques de formules suivantes :

25

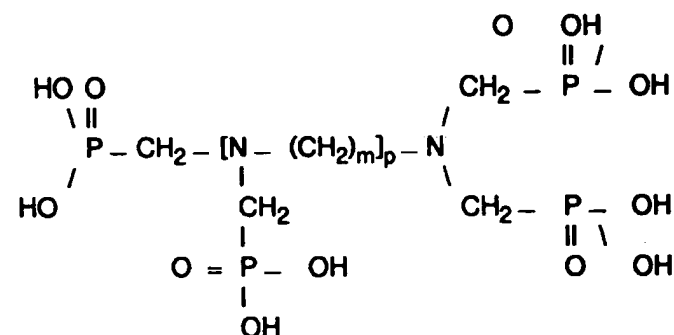


30



35

40



45

dans lesquelles, n et m sont des nombres entiers compris entre 1 et 6, p est un nombre entier compris entre 0 et 5, R1, R2, R3 identiques ou différents représentant un groupement hydroxyle, amino, aralkyl, aryl, alkyl ou l'hydrogène,

5 (iii) les composés capables de libérer des ions sulfates en milieu acide,

(iv) les sels des acides décrits ci-dessus,

et en présence de germes de dioxyde de titane anatase présentant une taille d'au plus 8 nm et dans un rapport pondéral exprimé en  $\text{TiO}_2$  présent dans les germes/titane présent avant introduction des germes dans le milieu d'hydrolyse, exprimé en  $\text{TiO}_2$ ,

10 compris entre 0,01 % et 3 %.

2. récupération des particules obtenues à la suite de l'hydrolyse et remise en dispersion de ces particules,

3. traitement des particules issues de l'étape 2 par précipitation d'au moins une couche d'un sel, oxyde ou hydroxyde métallique.

15 Par dispersion de particules de dioxyde de titane, on entend ici et pour toute la description tout système constitué de fines particules de dimensions colloïdales à base d'oxyde et/ou d'oxyde hydraté (hydroxyde) de titane, en suspension dans une phase liquide notamment aqueuse. On notera que le titane peut se trouver soit totalement sous forme de colloïdes, soit simultanément sous forme d'ions et de colloïdes, sans  
20 toutefois que la proportion représentée par la forme ionique n'excède 10% environ du total du titane dans la dispersion de particules colloïdales. Selon l'invention, on met de préférence en oeuvre des dispersions colloïdales dans lesquelles le titane est totalement sous forme colloïdale.

Le procédé de préparation de la dispersion selon la présente invention comprend  
25 donc plusieurs étapes et en premier lieu une étape de préparation de la solution de départ comprenant un composé du titane A, un composé B tel que défini précédemment et des germes de dioxyde de titane.

Cette solution de départ, destinée à être hydrolysée, est de préférence totalement aqueuse ; éventuellement on peut ajouter un autre solvant, un alcool par exemple, à  
30 condition que le composé du titane A et le composé B utilisés soient alors substantiellement solubles dans ce mélange.

En ce qui concerne le composé du titane A, on utilise en général un composé choisi parmi les halogénures, les oxyhalogénures, les alcoxydes de titane, les sulfates et plus particulièrement les sulfates synthétiques.

35 On entend par sulfates synthétiques des solutions de sulfates de titanyle réalisées par échange d'ions à partir de solutions de chlorure de titane très pures ou par réaction d'acide sulfurique sur un alcoxyde de titane.

De préférence, on opère avec des composés du titane du type halogénure ou oxyhalogénure de titane. Les halogénures ou les oxyhalogénures de titane plus particulièrement utilisés dans la présente invention sont les fluorures, les chlorures, les bromures et les iodures (respectivement les oxyfluorures, les oxychlorures, les oxybromures et les oxyiodures) de titane.

Selon un mode particulièrement préféré, le composé du titane est l'oxychlorure de titane  $\text{TiOCl}_2$ .

La quantité de composé de titane A présente dans la solution à hydrolyser n'est pas critique.

La solution initiale contient en outre au moins un composé B tel que défini précédemment. A titre d'exemples non limitatifs de composés B entrant dans le cadre de la présente invention, on peut citer notamment :

- les acides hydroxypolycarboxyliques, et plus particulièrement les acides hydroxydi- ou hydroxytricarboxyliques tels que l'acide citrique, l'acide maléique et l'acide tartrique.
- les acides (polyhydroxy)monocarboxyliques, comme par exemple l'acide glucoheptonique et l'acide gluconique,
- les acides poly(hydroxycarboxyliques), comme par exemple l'acide tartrique,
- les monoacides dicarboxyliques et leurs amides correspondantes, comme par exemple l'acide aspartique, l'asparagine et l'acide glutamique,
- les aminoacides monocarboxyliques, hydroxylés ou non, comme par exemple la lysine, la sérine et la thréonine,
- l'aminotriphosphonate de méthylène, l'éthylènediaminotétraphosphonate de méthylène, le triéthylènetétraaminohexaphosphonate de méthylène, le tétraéthylènepentaaminoheptaphosphonate de méthylène, le pentaéthylènehexaaminooctaphosphonate de méthylène,
- le diphosphonate de méthylène; de 1,1' éthylène; de 1,2 éthylène; de 1,1' propylène; de 1,3 propylène; de 1,6 hexaméthylène; le 2,4 dihydroxypentaméthylène - 2,4 diphosphonate; le 2,5 dihydroxyhexaméthylène - 2,5 diphosphonate ; le 2,3 dihydroxybutylène - 2,3 diphosphonate ; le 1 hydroxybenzyle - 1,1' diphosphonate ; le 1 aminoéthylène 1-1' diphosphonate ; l'hydroxyméthylène diphosphonate ; le 1 hydroxyéthylène 1,1' diphosphonate ; le 1 hydroxypropylène 1-1' diphosphonate ; le 1 hydroxybutylène 1-1' diphosphonate ; le 1 hydroxyhexaméthylène - 1,1' diphosphonate.

Comme déjà indiqué, il est également possible d'utiliser à titre de composé B tous les sels des acides précités. En particulier, ces sels sont soit des sels alcalins, et plus particulièrement des sels de sodium, soit des sels d'ammonium.

Ces composés peuvent être choisis aussi parmi l'acid sulfurique et les sulfates d'ammonium, de potassium,...

De préférence, les composés B tels que définis ci-dessus sont des composés hydrocarbonés de type aliphatique. Dans ce cas, la longueur de la chaîne principale hydrocarbonée n'excède pas de préférence 15 atomes de carbone, et plus  
5 préférentiellement 10 atomes de carbone.

La quantité de composé B n'est pas critique. D'une manière générale, la concentration molaire du composé B par rapport à celle du composé du titane A est comprise entre 0,2 et 10 % et de préférence entre 1 et 5 %.

10 Enfin la solution de départ comprend des germes de dioxyde de titane utilisés d'une manière spécifique.

Ainsi, les germes de dioxyde de titane utilisés dans la présente invention doivent présenter tout d'abord une taille inférieure à 8 nm, mesurée par diffraction X. De préférence, on utilise des germes de dioxyde de titane présentant une taille comprise  
15 entre 3 et 5 nm.

Ensuite, le rapport pondéral du dioxyde de titane présent dans les germes sur le titane présent dans le milieu d'hydrolyse avant introduction des germes - c'est-à-dire apporté par le composé du titane A - et exprimé en  $\text{TiO}_2$  est compris entre 0,01 et 3 %. Ce rapport peut être préférentiellement compris entre 0,05 et 1,5 %. La réunion de ces  
20 deux conditions sur les germes (taille et rapport pondéral) associée au procédé tel que décrit précédemment permet de contrôler précisément la taille finale des particules de dioxyde de titane en associant à un taux de germes une taille de particule. On peut ainsi obtenir des particules dont la taille varie entre 25 et 100 nm.

On utilise des germes de dioxyde de titane sous forme anatase de manière à  
25 induire la précipitation du dioxyde de titane sous forme anatase. Généralement, du fait de leur petite taille, ces germes se présentent plutôt sous la forme d'anatase mal cristallisé. Les germes se présentent habituellement sous la forme d'une suspension aqueuse constituée de dioxyde de titane. Ils peuvent être généralement obtenus de manière connue par un procédé de neutralisation d'un sel de titane par une base.

30 L'étape suivante consiste à réaliser l'hydrolyse de cette solution de départ par tout moyen connu de l'homme du métier et en général par chauffage. Dans ce dernier cas, l'hydrolyse peut de préférence être effectuée à une température supérieure ou égale à 70°C. On peut aussi travailler dans un premier temps à une température inférieure à la température d'ébullition du milieu puis maintenir le milieu d'hydrolyse en palier à la  
35 température d'ébullition.

Une fois l'hydrolyse réalisée, le dioxyde de titane obtenu est récupéré au cours de l'étape 2 par séparation du solide précipité des eaux mères avant d'être redispersé dans un milieu liquide de manière à obtenir une dispersion de dioxyde de titane. Ce milieu

liquide peut être acide ou basique. Il s'agit de préférence d'une solution basique, par exemple d'une solution aqueuse de soude.

Selon une variante particulière, au cours de l'étape 2, après la récupération des particules obtenues à la suite de l'hydrolyse et avant leur remise en dispersion, on  
5 neutralise les particules et on leur fait subir au moins un lavage. Les particules peuvent être récupérées par exemple par centrifugation de la solution issue de l'hydrolyse, elles sont ensuite neutralisées par une base, par exemple une solution d'ammoniaque ou de soude, puis on les lave en les redispersant dans une solution aqueuse, enfin les  
10 particules sont séparées de la phase aqueuse de lavage. Après éventuellement un ou plusieurs autres lavages du même type, les particules sont remises en dispersion dans une solution acide ou basique.

L'extrait sec la dispersion à la suite de l'étape 2 n'est pas critique, il est en général de l'ordre de 25 % en poids.

Au cours de l'étape 3, on précipite une couche d'au moins un sel, oxyde ou  
15 hydroxyde métallique à la surface des particules de dioxyde de titane.

Ces composés métalliques peuvent être en particulier choisis parmi  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , les oxydes ou hydroxydes de l'aluminium, de zinc, de titane ou d'étain sous forme simple ou mixte. Par mixte, on entend un composé métallique à base d'au moins deux des éléments précités (silicoaluminates, ...).

20 Le traitement de l'étape 3 peut être réalisé par introduction dans la dispersion de l'étape 2 de précurseurs des composés métalliques en général sous forme de solutions aqueuses de sels puis modification du pH pour obtenir la précipitation de ces composés sur les particules de dioxyde de titane.

De préférence, on effectue le traitement de l'étape 3 à une température d'au  
25 moins 50 °C.

Selon un mode préféré, on précipite à la surface des particules une couche d'au moins un sel, oxyde ou hydroxyde de silicium ou d'aluminium sous forme simple ou mixte.

30 Selon ce mode, on réalise cette précipitation par introduction de composés du silicium et/ou d'aluminium et ajustement du pH.

Cette précipitation peut être réalisée à pH acide ou basique. Le pH est contrôlé par l'ajout d'un acide tel que l'acide sulfurique ou par l'introduction simultanée et/ou alternative d'un composé alcalin du silicium et d'un composé acide de l'aluminium. De préférence, au cours de cette étape 3, le pH est compris entre 8 et 10.

35 On peut précipiter le composé du silicium à partir d'un sel de silicium tel qu'un silicate alcalin.



Le composé de l'aluminium peut être précipité à partir d'un sel d'aluminium tel que le sulfate d'alumine, l'aluminat de soude, le chlorure basique d'aluminium, l'hydroxyde d'aluminium diacétate.

5 Les particules issues de l'étape 3 peuvent être ensuite éventuellement traitées de manière à être compatibilisées. Cette compatibilisation vise à favoriser leur dispersion en milieu organique. Elle peut être réalisée par exemple par atomisation en présence d'un acide gras tel que l'acide stéarique, d'un sel métallique d'un acide gras, ou encore par greffage d'un trialkoxysilane, ...

10 La quantité de sel, oxyde ou hydroxyde métalliques précipités est fonction de l'application à laquelle les particules sont destinées. En général, on précipite une quantité de sel, oxyde ou hydroxyde telle que le rapport en poids de ces sels, oxydes ou hydroxydes sur le dioxyde de titane est d'au plus 60 % en poids. De préférence, lorsque les dispersions sont utilisées en application cosmétique, ce rapport est d'au plus 20 %, encore plus préférentiellement d'au plus 15 % en poids.

15 Cette quantité de sel, oxyde ou hydroxyde métalliques est mesurée sur les particules de la dispersion finale par fluorescence X.

Il peut être avantageux d'introduire des dispersants entre les étapes 2 et 3 et/ou au cours de l'étape 2.

20 Ces dispersants peuvent être choisis parmi les acides polycarboxyliques et leurs sels, tels que les sels de métaux alcalins ou d'ammonium. On peut par exemple utiliser : les acides polyacryliques substitués ou non, les copolymères acryliques, ces derniers peuvent comprendre des unités monomères telles que des dérivés de l'acide sulfonique, par exemple l'acide 2-acrylamido 2-méthyl propane sulfonique.

25 En général, les dispersant présentent une masse moléculaire comprise entre 1000 et 400 000.

On peut utiliser également de la polyvinylpyrrolidone (PVP), par exemple de masse moléculaire 40 000.

Ces dispersants sont en général utilisés dans une quantité dans une quantité d'au moins 1 % en poids par rapport au dioxyde de titane, de préférence d'au plus 35 %.

30 On peut, après l'étape 3, récupérer les particules obtenues à la suite du traitement et les remettre en dispersion. Les particules de dioxyde de titane sont alors récupérées par séparation du milieu liquide avant d'être redispersées dans un autre milieu liquide de manière à obtenir une dispersion de particules de dioxyde de titane. Ce milieu liquide peut être acide ou basique, de préférence, il s'agit d'une solution basique présentant un pH de l'ordre de 8-9.

35

Le diamètre moyen des particules de la dispersion selon l'invention est compris entre 25 et 100 nm, de préférence entre 50 et 70 nm, mesuré par microscopie électronique par transmission (MET).

Habituellement, les dispersions d'oxyde de titane selon la présente invention  
5 présentent un indice de dispersion d'au plus 1,3 et de préférence d'au plus 1,1.

L'indice de dispersion est déterminé par la formule :

$$I = \frac{\varnothing_{\text{volume}}}{\varnothing_{\text{nombre}}}$$

10 dans laquelle :

-  $\varnothing_{\text{volume}}$  est le diamètre moyen des particules en volume,

-  $\varnothing_{\text{nombre}}$  est le diamètre moyen des particules en nombre.

15 L'indice de dispersion est mesuré par Diffusion Quasi Elastique de la Lumière (DQEL) à l'aide d'un appareil NICOMP.

En général, les dispersions de particules d'oxyde de titane selon l'invention présentent une proportion de solide en suspension dans la dispersion comprise entre 10 et 60 % en poids.

20 Ces dispersions de particules présentent habituellement un degré de pureté élevé, compatible avec une application en cosmétique. D'autre part, ces dispersions sont habituellement très stables. Elles peuvent ainsi être conservées plus d'un an sans qu'une remise en dispersion soit nécessaire.

En général, les particules de la dispersion selon l'invention présentent une surface  
25 spécifique d'au moins 100 m<sup>2</sup>/g.

Cette surface spécifique est une surface BET. On entend par surface BET, la surface spécifique déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D 3663-78 établie à partir de la méthode BRUNAUER - EMMETT - TELLER décrite dans le périodique "The Journal of the American Society", 60, 309 (1938).

30

L'invention concerne aussi une poudre à base de dioxyde de titane comprenant des agglomérats de particules d'oxyde de titane sous forme anatase, la taille des agglomérats étant comprise entre 1 et 40 µm et celle des particules entre 25 et 100 nm. Ces tailles sont mesurées par MET.

35 Comme pour les particules des dispersions, les particules formant les agglomérats se présentent sous forme anatase

Cette poudre est généralement dispersible dans l'eau ou en milieu organique s'il y a eu compatibilisation suite au traitement de l'étape 3.

Comme les dispersions décrites précédemment, cette poudre présente habituellement un degré de pureté élevé, compatible avec une application cosmétique.

5 L'invention concerne en outre le procédé de préparation de cette poudre qui consiste à séparer les particules de la phase liquide de la dispersion précédemment décrite.

De préférence, on effectue cette séparation par atomisation.

10 L'invention concerne également l'utilisation de la dispersion et de la poudre précédemment décrites en tant qu'agent anti-UV. Elles peuvent notamment être utilisées en tant qu'agent anti-UV dans les formulations pour cosmétiques, vernis, peintures et dans les plastiques.

15 Introduites dans les formulations cosmétiques, ces dispersions ou poudres de dioxyde de titane permettent d'obtenir un indice SPF (Sun Protection Factor) d'au moins 25.

D'autre part, les formulations obtenues sont photostables, c'est-à-dire qu'elles ne présentent pas de blanchissement après exposition aux UV selon le test défini dans les exemples.

Elles sont stables au stockage.

20 D'ailleurs, l'invention concerne des compositions cosmétiques anti-UV comprenant au moins une dispersion et/ou au moins une poudre selon l'invention, en quantité telle que la teneur en dioxyde de titane dans lesdites compositions est d'au moins 1 %, de préférence d'au plus 25 % en poids, encore plus préférentiellement comprise entre 2 et 10 % en poids.

25 Il est possible d'introduire dans les compositions cosmétiques plusieurs dispersions selon l'invention présentant des tailles de particules différentes.

30 Les compositions faisant l'objet de l'invention peuvent être formulés en un grand nombre de types de produits, comme les produits solaires type gels, lotions, huiles, crèmes, et plus généralement les produits de maquillage, les autobronzants, les produits de soin, les capillaires, les écrans totaux pour les lèvres et bien d'autres compositions du même type.

35 On entend par le terme composition ou formulation cosmétique tous les produits ou préparations cosmétiques comme celles décrites dans l'annexe I ("illustrative list by category of cosmetic products") de la directive européenne n° 76/768/CEE du 27 juillet 1976 dite directive cosmétique.

L s compositions cosmétiques faisant l'objet de l'invention peuvent faire appel à un véhicul , ou un mélange de plusieurs véhicules, qui jouent un rôle de diluant,

dispersant ou de support pour les autres constituants de la composition et permettent leur répartition lorsque la composition est étalée sur la peau ou les cheveux.

Les véhicules autres que l'eau peuvent être des émoulients liquides ou solides, des solvants, des humectants, des épaississants ou des poudres. On peut par exemple

5 utiliser seuls ou en mélange les types de véhicules suivants :

- des émoulients tels que l'alcool stéarylique, le glycéryl monoricinoléate, l'alcool oléylique, l'alcool cétylique, l'isopropyl isostéarate, l'acide stéarique, l'isobutyl palmitate, l'isocétyl stéarate, l'isopropyl laurate, l'hexyl laurate, le décyloléate, l'octadécane-2-ol, l'alcool isocétylique, l'alcool eicosanylique, l'alcool behenylique, le cétylpalmitate, les  
10 huiles silicones telles que le diméthylpolysiloxane, le di-n-butyl sebacate, l'isopropyl myristate, l'isopropyl palmitate, l'isopropyl stéarate, le butyl stéarate, le polyéthylène glycol, la lanoline, le beurre de coco, l'huile de graine de coton, l'huile d'olive, l'huile de palme, l'huile de colza, l'huile de soja, l'huile de tournesol, l'huile d'avocat, l'huile d'amande, l'huile de sésame, l'huile de noix de coco, l'huile d'arachide, l'huile de castor,  
15 l'huile minérale, le myristate de butyl, l'acide isostéarique, l'acide palmitique, l'isopropyl linoléate, le lauryl lactate, le décyl oléate, le pyristyl myristate ;

- des propulseurs tels que : propane, butane, isobutane, diméthyléther, dioxyde de carbone, dioxyde d'azote ;

- des solvants tels que : éthanol, chlorure de méthylène, isopropanol, acétone, éthylène glycol monoéthyl éther, diéthylène glycol monobutyl éther, diéthylène glycol monoéthyl éther, oxyde de diméthylsulfure, diméthylformamide, tétrahydrofurane ;  
20

- des poudres telles que craie, talc, kaolin, amidon, gommes, silice colloïdale, polyacrylate de sodium, smectites de tétraalkyl et/ou trialkyl aryl ammonium, magnésioaluminosilicate chimiquement modifié, montmorillonite organiquement modifié, silicate d'aluminium hydraté, fumée de silice, polycarboxyvinyl, carboxyméthylcellulose de sodium, éthylène glycol monostéarate.  
25

Les compositions selon l'invention comprennent habituellement de 10 à 99 % en poids d'au moins un véhicule tel que décrit précédemment.

30 De préférence, les compositions selon l'invention se présentent sous la forme d'émulsions, dans lesquelles un composant huileux est présent avec un émulsifiant de manière à former une émulsion huile dans l'eau ou eau dans l'huile, selon la valeur de la balance hydrophile/lipophile (HLB).

Ainsi, les compositions selon l'invention peuvent comprendre un ou plusieurs  
35 composants huileux ou composants ayant les propriétés d'une huile.

Il peut s'agir d'huiles végétales ou minérales, telles que celles proposées dans la liste des émoulients ci-dessus. On peut également utiliser des huiles silicones, volatiles ou non, tels que des polydiméthylsiloxanes.

Ces composants huileux peuvent représenter jusqu'à 90 %, de préférence de 10 à 80 %, du volume de la composition.

Les compositions selon l'invention peuvent comprendre également un ou plusieurs émulsifiants. Selon la nature de ces émulsifiants, les compositions se présenteront sous la forme d'une émulsion huile dans l'eau ou eau dans l'huile.

Pour la préparation d'une émulsion type eau dans l'huile, le ou les émulsifiants choisis doivent présenter une HLB moyenne comprise entre 1 et 6. Pour la préparation d'une émulsion type huile dans l'eau, le ou les émulsifiants choisis doivent présenter une HLB moyenne comprise supérieure à 6. La quantité de ces émulsifiant dans les compositions selon l'invention peuvent varier entre 1 et 50 % en poids, de préférence entre 2 et 20 %.

Ces compositions cosmétiques peuvent aussi contenir des agents tensioactifs qui servent à disperser, émulsionner, solubiliser, stabiliser divers composés utilisés pour leurs propriétés émoullientes ou humectantes. Ces agents tensioactifs sont utilisés dans ces compositions à des concentrations variant de 0,05 à 50 % en poids de la préparation. On retrouve ainsi des tensioactifs anioniques, non-ioniques, cationiques, zwitterioniques ou amphotères ou des mélanges de ces tensioactifs, tels que :

- tensioactifs anioniques :

. les alkylesters sulfonates de formule  $R-CH(SO_3M)-COOR'$ , où R représente un radical alkyle en  $C_8-C_{20}$ , de préférence en  $C_{10}-C_{16}$ , R' un radical alkyle en  $C_1-C_6$ , de préférence en  $C_1-C_3$  et M un cation alcalin (sodium, potassium, lithium), ammonium substitué ou non substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-, tetraméthylammonium, diméthylpiperidinium ...) ou dérivé d'une alcanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine ...). On peut citer tout particulièrement les méthyl ester sulfonates dont les radical R est en  $C_{14}-C_{16}$  ;

. les alkylsulfates de formule  $ROSO_3M$ , où R représente un radical alkyle ou hydroxyalkyle en  $C_{10}-C_{24}$ , de préférence en  $C_{12}-C_{20}$  et tout particulièrement en  $C_{12}-C_{18}$ , M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition que ci-dessus, ainsi que leurs dérivés éthoxylénés (OE) et/ou propoxylénés (OP), présentant en moyenne de 0,5 à 6 motifs, de préférence de 0,5 à 3 motifs OE et/ou OP ;

. les alkylamides sulfates de formule  $RCONHR'OSO_3M$  où R représente un radical alkyle en  $C_2-C_{22}$ , de préférence en  $C_6-C_{20}$ , R' un radical alkyle en  $C_2-C_3$ , M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition que ci-dessus, ainsi que leurs dérivés éthoxylénés (OE) et/ou propoxylénés (OP), présentant en moyenne de 0,5 à 60 motifs OE et/ou OP ;

. les sels d'acides gras saturés ou insaturés en  $C_8-C_{24}$ , de préférence en  $C_{14}-C_{20}$ , les alkylbenzènesulfonates en  $C_9-C_{20}$ , les alkylsulfonates primaires ou secondaires en

C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, les alkylglycérol sulfonates, les acides polycarboxyliques sulfonés décrits dans GB - A - 1 082 179, les sulfonates de paraffine, les N-acyl N-alkyltaurates, les alkylphosphates, les alkyliséthionates, les alkylsuccinamates les alkylsulfosuccinates, les monoesters ou diesters de sulfosuccinates, les N-acyl sarcosinates, les sulfates  
 5 d'alkylglycosides, les polyéthoxycarboxylates, le cation étant un métal alcalin (sodium, potassium, lithium); un reste ammonium substitué ou non substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-, tetraméthylammonium, diméthylpiperidinium ...) ou dérivé d'une alcanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine ...);

- des agents tensio-actifs non-ioniques :

10 . les alkylphénols polyoxyalkylénés (polyéthoxyéthylénés, polyoxypropylénés, polyoxybutylénés) dont le substituant alkyle est en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> et contenant de 5 à 25 motifs oxyalkylénés ; à titre d'exemple, on peut citer les TRITON X-45, X-114, X-100 ou X-102 commercialisés par Rohm & Haas Cy. ;

. les glucosamides, glucamides ;

15 . les glycérolamides dérivés de N-alkylamines (US-A-5,223,179 et FR-A-1,585,966)

. les alcools aliphatiques en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> polyoxyalkylénés contenant de 1 à 25 motifs oxyalkylénés (oxyéthylène, oxypropylène) ; à titre d'exemple, on peut citer les TERGITOL 15-S-9, TERGITOL 24-L-6 NMW commercialisés par Union Carbide Corp.,  
 20 NEODOL 45-9, NEODOL 23-65, NEODOL 45-7, NEODOL 45-4 commercialisés par Shell Chemical Cy., KYRO EOB commercialisé par The Procter & Gamble Cy.

. les produits résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène avec un composé hydrophobe résultant de la condensation de l'oxyde de propylène avec le propylène glycol, tels les PLURONIC commercialisés par BASF ;

25 . les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> diméthylamines, les oxydes d'alkoxy C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> éthyl dihydroxy éthylamines ;

. les alkylpolyglycosides décrits dans US-A-4 565 647 et leurs polyoxyalkylénés;

. les amides d'acides gras en C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>

. les acides gras éthoxylés

30 . les amides, amines, amidoamines éthoxylées

- des agents tensio-actifs amphotères et zwitterioniques :

. les alkyltriméthylsulfobétaines, les produits de condensation d'acides gras et d'hydrolysats de protéines, les alkylampho-propionates ou -dipropionates, les alkylsultaines, les dérivés amphotères des alkylpolyamines comme l'AMPHIONIC XL<sup>â</sup>  
 35 commercialisé par RHONE-POULENC, AMPHOLAC 7T/X<sup>â</sup> et AMPHOLAC 7C/X<sup>â</sup> commercialisés par BEROL NOBEL sont utilisés pour diminuer l'irritation provoquée par les autres agents tensioactifs, principalement les agents tensioactifs anioniques.

On peut également utiliser un émulsifiant choisi parmi ceux de la liste suivante :

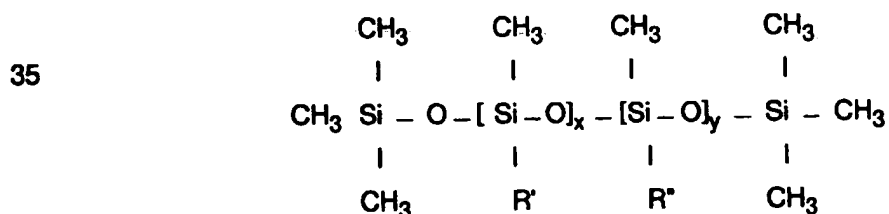
	Nom chimique de l'émulsifiant	Nom commercial	HLB
5	trioléate sorbitan	Arlacel 85	1,8
	tristéarate sorbitan	Span 65	2,1
	glycerol monooléate	Aldo MD	2,7
	glycerol monostéarate	Atmul 84S	2,8
	glycerol monolaurate	Aldo MC	3,3
10	sesquioleate sorbitan	Arlacel 83	3,7
	monooléate sorbitan	Arlacel 80	4,3
	monostéarate sorbitan	Arlacel 60	4,7
	polyoxyéthylène stéaryl éther	Brij 72	4,9
	polyoxyéthylène sorbitol dérivé		
15	de cire d'abeille	G-1702	5
	polyglyceryl-3 diisostéarate	Plurol Diisostéarique	6
	PEG 200 dilaurate	Emerest 2622	6,3
	monopalmitate sorbitan	Arlacel 40	6,7
	PEG 200 monostéarate	Tegester PEG 200 MS	8,5
20	sorbitan monolaurate	Arlacel 200	8,6
	PEG 400 dioléate	Tegester PEG 400-DO	8,8
	polyoxyéthylène (5) monostéarate	Ethofat 60-16	9,0
	polyoxyéthylène (4) sorbitan		
	monostéarate	Tween 61	9,6
25	polyoxyéthylène (4) lauryléther	Brij 30	9,7
	polyoxyéthylène (5) sorbitan		
	monooléate	Tween 81	10,0
	PEG 300 monooléate	Neutronyx 834	10,4
	polyoxyéthylène (20) sorbitan		
30	tristéarate	Tween 65	10,5
	polyoxyéthylène (20) sorbitan trioléate	Tween 85	11,0
	polyoxyéthylène monostéarate	Myrj 45	11,1
	PEG 400 monooléate	Emerest 2646	11,7
	PEG 400 monostéarate	Tegester PEG 400	11,9
35	polyoxyéthylène 10 monooléate	Ethofat 0/20	12,2
	polyoxyéthylène 10 stéaryl éther	Brij 76	12,4
	polyoxyéthylène 10 cétyl éther	Brij 56	12,9
	polyoxyéthylène (4) sorbitan		

	monolaurate	Tween 21	13,3
	PEG 600 monooléate	Emerest 2660	13,7
	PEG 1000 dilaurate	Kessco	13,9
5	polyoxyéthylène sorbitol dérivé de la lanoline	G-1441	14,0
	polyoxyéthylène (12) lauryl éther	Ethospense LA-12	14,4
	PEG 1500 dioléate	Pegospense 1500	14,6
	polyoxyéthylène (14) laurate	Arosurf HFL-714	14,8
10	polyoxyéthylène (20) sorbitan monostéarate	Tween	14,9
	polyoxyéthylène (20) sorbitan monooléate	Tween 80	15,0
	polyoxyéthylène (20) stéaryl éther	Brij 78	15,3
15	polyoxyéthylène (20) sorbitan monopalmitate	Tween 40	15,6
	polyoxyéthylène (20) cétyl éther	Brij 58	15,7
	polyoxyéthylène (25) oxypropylène	Monostéarate G-2162	16,0
	polyoxyéthylène (20) sorbitol monolaurate	Tween 20	16,7
20	polyoxyéthylène (23) lauryl éther	Brij 35	16,9
	polyoxyéthylène (50) monostéarate	Myrj 53	17,9
	PEG 4000 monostéarate	Pegoperse 4000 MS	18,7

25 Les compositions selon l'invention peuvent comprendre de l'eau dans une teneur pouvant aller jusqu'à 80 % en volume, de préférence comprise entre 5 et 80 %.

Les compositions selon l'invention peuvent comprendre en outre un agent tensio-actif siliconé de haut poids moléculaire, qui peut être un émulsifiant utilisé à la place de ceux mentionnés ci-dessus.

30 Cet agent peut être un diméthylpolysiloxane de haut poids moléculaire avec des chaînes polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène ayant un poids moléculaire compris entre 10 000 et 50 000 et de structure :





, dans laquelle :

- les groupes R' et R" sont choisis parmi H, les alkyl en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> et [CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O]<sub>a</sub>[CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O]<sub>b</sub>H, l'un des groupes R' et R" peut être le lauryl, l'autre
- 5 ayant un poids moléculaire compris entre 1000 et 5000,
- a est compris entre 9 et 115, de préférence entre 10 et 114
- b est compris entre 0 et 50, de préférence entre 0 et 49,
- x est compris entre 133 et 673, de préférence entre 388 et 402
- y est compris entre 25 et 0,25, de préférence entre 15 et 0,75.

10 Le diméthylpolysiloxane peut être utilisé sous la forme d'une dispersion dans un siloxane volatile, cette dispersion comprenant de 1 à 20 % en volume de diméthylpolysiloxane.

Les diméthylpolysiloxanes peuvent être choisis parmi les cyclométhicone et diméthicone copolyols, tels que DC 3225C de Dow Corning ou le lauryl méthicone

15 copolyol tel que le DC Q2-5200 de Dow Corning.

Il peut s'agir aussi du Mirasil DMCO de Rhône-Poulenc, du cetyl diméthicone copolyol Abil AM90 de TH. Goldschmidt AG.

La composition selon l'invention peut comprendre jusqu'à 25 % en poids d'un tel agent tensio-actif.

20

Les compositions selon l'invention peuvent comprendre également un filtre solaire organique, tel que par exemple :

	Nom CTFA	Nom commercial	Commercialisé par
25	Benzophénone-3	UVINUL M-40	BASF
	Benzophénone-4	UVINUL MS-40	BASF
	Benzophénone-8	SPECRA-SORB UV-24	American Cyanamid
	Glyceryl PABA	NIPA GMPA	Nipa Labs
30	Octocrylène	UVINUL N-539 SG	BASF
	Octyl diméthyl PABA	ESCALOL 507	ISP
	Octyl méthoxycinnamate	PARSOL MCX	Givaudan/Roux
	Octyl salicylate	UVINUL O-18	BASF
	PABA	n° 102	Merck
35	Acide sulfonique 2-phényl-benzimidazole-5	EUSOLEX 232	Merck
	3-(4-méthylbenzylidène)-Camphre	EUSOLEX 6300	EM Ind.
	4-isopropyl dibenzoyl methane	EUSOLEX 8020	EM Ind.

Butyl méthoxy dibenzoyl methane  
Etocrylène

PARSOL 1789  
UVINUL N-35

Givaudan/Roux  
BASF

On peut également utiliser en tant que filtre solaire tous les composés autorisés  
5 dans la directive Européenne N° 76/768/CEE, et ses annexes.

La composition selon l'invention peut comprendre également des agents solaires  
inorganiques tels que : de l'oxyde de zinc sous forme de particules de taille moyenne  
compris entre 1 et 300 nm, de l'oxyde de fer sous forme de particules de taille moyenne  
10 compris entre 1 et 300 nm, de la silice sous forme de particules de taille moyenne  
compris entre 1 et 100 nm.

Les compositions peuvent comprendre aussi des additifs tels que :

- des conservateurs par exemple les ester de para-hydroxy-benzoate ;
- 15 - des antioxydants tels que le butylhydroxytoluène ;
- des humectants tels que le glycérol, le sorbitol, le dibutylphtalate, la gélatine, les  
PEG par exemple les PEG 200-600 ;
- des solutions tampons telles que des mélanges d'acide lactique et de soude ou  
de triéthanolamine ;
- 20 - des cires telles que la cire d'abeille, de paraffine ;
- des extraits de plantes ;
- des agents conservateurs comme les méthyl, éthyl, propyl et butyl esters de  
l'acide p-hydroxybenzoïque, le benzoate de sodium, le GERMABEN (nom de marque)  
ou tout agent chimique évitant la prolifération bactérienne ou des moisissures et utilisé  
25 traditionnellement des les compositions cosmétiques sont généralement introduits dans  
ces compositions à hauteur de 0,01 à 3 % en poids. La quantité de ces produits est  
généralement ajustée pour éviter toute prolifération de bactéries, moisissures ou  
levures dans les compositions cosmétiques. Alternativement à ces agents chimiques, on  
peut parfois utiliser des agents modifiants l'activité de l'eau et augmentant fortement la  
30 pression osmotique comme les carbohydrates ou des sels ;
- ...

Les compositions cosmétiques faisant l'objet de l'invention peuvent également  
contenir des résines fixatives. Ces résines fixatives sont généralement présentes à des  
35 concentrations comprises entre 0.01 et 10%, préférentiellement entre 0,5 et 5 %. Les  
résines fixatives constituants des compositions cosmétiques faisant l'objet de l'invention  
sont préférentiellement choisis parmi les résines suivantes : acrylate/acrylamide  
copolymère, polyvinyl méthyl éther/maléic anhydride copolymère, vinyl acétate/ acid

crotonique copolymère, octylacrylamide/acrylate/butylaminoéthyl méthacrylate copolymère, polyvinylpyrrolidone (PVP), copolymères de polyvinylpyrrolidone et de méthyl méthacrylate, copolymère de polyvinylpyrrolidone et d'acétate de vinyle (VA), alcool polyvinylique, copolymère de l'alcool polyvinylique et d'acide crotonique, 5 copolymère d'alcool polyvinylique et d'anhydride maléique, hydroxypropyl cellulose, hydroxypropyl guar, polystyrène sulfonate de sodium, polyvinylpyrrolidone/éthyl méthacrylate/ acide méthacrylique terpolymère, monométhyl éther de poly(méthylvinyl éther - acide maléique), les copolymères polytéréphtale d'éthylène glycol / polyéthylène glycol, les copolymères polytéréphtalate d'éthylène glycol / polyéthylène glycol / 10 polyisophtalate sulfonate de sodium, et leurs mélanges. Les résines fixatives peuvent aussi contenir des motifs polyorganosiloxanes fonctionnalisés greffés comme décrit dans le brevet WO 95/06079.

De manière préférentielle, les résines fixatives seront du type polyvinylpyrrolidone (PVP), copolymères de polyvinylpyrrolidone et de méthyl méthacrylate, copolymère de 15 polyvinylpyrrolidone et d'acétate de vinyle (VA), copolymères polytéréphtale d'éthylène glycol / polyéthylène glycol, copolymères polytéréphtalate d'éthylène glycol / polyéthylène glycol / polyisophtalate sulfonate de sodium, et leurs mélanges.

Ces résines fixatives sont préférentiellement dispersées ou solubilisées dans le véhicule choisi.

20

Les compositions cosmétiques faisant l'objet de l'invention peuvent également contenir des dérivés polymériques exerçant une fonction protectrice.

Ces dérivés polymériques peuvent être présents en quantités de l'ordre de 0,01 à 10 %, de préférence environ 0,1 à 5 %, et tout particulièrement de l'ordre de 0,2 à 3 % 25 en poids, agents tels que

- . les dérivés cellulosiques tels que les hydroxyéthers de cellulose, la méthylcellulose, l'éthylcellulose, l'hydroxypropyl méthylcellulose, l'hydroxybutyl méthylcellulose
- . les polyvinylesters greffés sur des troncs polyalkylenes tels que les 30 polyvinylacétates greffés sur des troncs polyoxyéthylènes (EP-A-219 048)
- . les alcools polyvinyliques
- . les copolymères polyesters à base de motifs éthylène téréphtalate et/ou propylène téréphtalate et polyoxyéthylène téréphtalate, avec un rapport molaire (nombre de motifs) éthylène téréphtalate et/ou propylène téréphtalate / (nombre de motifs) 35 polyoxyéthylène téréphtalate de l'ordre de 1/10 à 10/1, de préférence de l'ordre de 1/1 à 9/1, les poly xyéthylène téréphtalates présentant d s unités polyoxyéthylène ayant un poids moléculaire de l'ordre de 300 à 5000, de préférence de l'ordre de 600 à 5000 (US-A-3 959 230, US-A-3 893 929, US-A-4 116 896, US-A-4 702 857, US-A-4 770 666) ;

. les oligomères polyesters sulfonés obtenus par sulfonation d'un oligomère dérivé de de l'alcool allylique éthoxylé, du diméthyltéréphtalate et du 1,2 propylène diol, présentant de 1 à 4 groupes sulfonés (US-A-4 968 451)

5 . les copolymères polyesters à base de motifs propylène téréphtalate et polyoxyéthylène téréphtalate et terminés par des motifs éthyles, méthyles (US-A-4 711 730) ou des oligomères polyesters terminés par des groupes alkylpolyéthoxy (US-A-4 702 857) ou des groupes anioniques sulfopolyéthoxy (US-A-4 721 580), sulfoaroyles (US-A-4 877 896)

10 . les polyesters-polyuréthanes obtenus par réaction d'un polyesters de masse moléculaire en nombre de 300-4000 obtenus à partir d'acide adipique et/ou d'acide téréphtalique et/ou d'acide sulfoisophtalique et d'un diol de masse inférieure à 300, sur un prépolymère à groupements isocyanates terminaux obtenus à partir d'un polyoxyéthylène glycol de masse moléculaire de 600-4000 et d'un diisocyanate ((FR-A-2 334 698)

15 . les monoamines ou polyamines éthoxylées, les polymères d'amines éthoxylées (US-A-4 597 898, EP-A-11 984)

. les oligomères polyesters sulfonés obtenus par condensation de l'acide isophtalique, du sulfosuccinate de diméthyle et de diéthylène glycol (FR-A-2 236 926)

20 Les performances des compositions cosmétiques faisant l'objet de l'invention peuvent aussi être améliorées par l'emploi d'agents plastifiants. L'agent plastifiant pourra constituer entre 0,1 à 20 % de la formulation de préférence de 1 à 15 %. Parmi les agents plastifiants particulièrement utiles, on peut citer les adipates, les phtalates, les isophtalates, les azélates, les stéarates, les copolyols silicones, les glycols, l'huile de  
25 ricin, ou leurs mélanges.

On peut aussi avantageusement ajouter à ces compositions des agents séquestrants des métaux, plus particulièrement ceux séquestrants du calcium comme les ions citrates ou des agents émoullients comme les silicones ou des huiles ou corps  
30 gras utilisés à ce propos dans l'industrie cosmétique (huiles minérales, esters d'acides gras, triglycérides, silicones, ....).

On peut aussi rajouter des polymères hydrosolubles ou hydrodispersables comme le collagène ou certains dérivés non allergisants de protéines animales ou végétales  
35 (hydrolisats de protéines de blé par exemple), des hydrocolloïdes naturels (gomme de guar, de caroube, de tara, ....) ou issus de procédés de fermentation comme la gomme xanthane et les dérivés d ces polycarbohydrites comme les celluloses modifiées (par exempl Hydroxyéthylcellulose, carboxyméthylcellulose), les dérivés du guar ou de la

caroube comme leurs dérivés cationiques ou des dérivés non-ioniques (par exemple hydroxypropylguar), les dérivés anioniques (carboxyméthylguar et carboxyméthylhydroxypropylguar).

5 A ces composés, on peut ajouter en association des poudres ou des particules minérales comme du carbonate de calcium, des oxydes minéraux sous forme de poudre ou sous forme colloïdale (particules de taille inférieure ou de l'ordre de un micromètre, parfois de quelque dizaines de nanomètres) comme de la silice, des sels d'aluminium utilisés généralement comme antitranspirants, du kaolin, du talc, des argiles et leurs dérivés, ...

10

A ces ingrédients on rajoute généralement pour augmenter l'agrément lors de l'utilisation de la composition par le consommateur, un ou des parfums, des agents colorants parmi lesquels on peut citer les produits décrits dans l'annexe IV ("list of colouring agents allowed for use in cosmetic products") de la directive européenne n° 15 76/768/CEE du 27 juillet 1976 dite directive cosmétique et/ou des agents opacifiants comme des pigments.

Finalement, la composition peut aussi contenir des polymères viscosants ou gélifiants, comme les polyacrylates réticulés -CARBOPOL commercialisés par GOODRICH-, les dérivés de la cellulose comme l'hydroxypropylcellulose, la 20 carboxyméthylcellulose, les guars et leurs dérivés, la caroube, la gomme de tara ou de cassia, la gomme xanthane, les alginates, les carraghénanes, les dérivés de la chitine comme le chitosan utilisés seuls ou en association, ou les mêmes composés, généralement sous la forme de polymères hydrosolubles modifiés par des groupements hydrophobes liés de manière covalente au squelette polymère comme décrit dans le 25 brevet WO 92/16187 et/ou de l'eau pour amener le total des constituants de la formulation à 100 %.

Les compositions cosmétiques faisant l'objet de l'invention peuvent également contenir des agents dispersants polymériques en quantité de l'ordre de 0,1 à 7% en poids, pour contrôler la dureté en calcium et magnésium, agents tels que :

30 . les sels hydrosolubles d'acides polycarboxyliques de masse moléculaire de l'ordre de 2000 à 100 000, obtenus par polymérisation ou copolymérisation d'acides carboxyliques éthyléniquement insaturés tels que acide acrylique, acide ou anhydride maleique, acide fumarique, acide itaconique, acide aconitique, acide mesaconique, acide citraconique, acide méthylènemalonique, et tout particulièrement les polyacrylates 35 de masse moléculaire de l'ordre de 2 000 à 10 000 (US-A-3 308 067), les copolymères d'acide acrylique et d'anhydride maleique de masse moléculaire de l'ordre de 5 000 à 75 000 (EP-A-66 915)

. les polyéthylèneglycols de masse moléculaire de l'ordre de 1000 à 50 000.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

## EXEMPLES

5

### Test de photostabilité

La composition cosmétique à tester est introduite via une cellule en quartz dans un appareil Sun-Test de Heraeus et soumise à une énergie E de 500 W/m<sup>2</sup> à une  
10 température T de 30 °C durant 1 h.

Le contrôle de la photostabilité se fait par observation visuelle de la coloration de la formulation.

### Exemple 1 - Préparation d'une dispersion selon l'invention avec un traitement à base de silice

15

#### Etape 1 - Hydrolyse

On ajoute successivement à 1300 g d'une solution d'oxychlorure de titane à 1,73 mol/kg :

- 20 - 121 g d'acide chlorhydrique à 36 %,
- 15,14 g d'acide citrique,
- 1562 g d'eau épurée,
- 10,30 g (3,6 % /TiO<sub>2</sub>) de germes d'anatase présentant une taille comprise entre 5 et 6 nm.

25 Le mélange est porté à ébullition et y est maintenu pendant 3 h.

#### Etape 2 - Récupération des particules et remise en dispersion

La solution est ensuite filtrée et les particules obtenues sont lavées à l'eau jusqu'à élimination complète des chlorures. Elles sont ensuite redispersées à pH 9  
30 (contrôlé par l'ajout de soude) avec un extrait sec est de 20 % en poids.

La dispersion obtenue est stable. La taille des particules mesurée par MET est de 60 nm. L'analyse par diffraction X indique que les particules sont à base de dioxyde  
35 de titane uniquement sous forme anatase.

**Etape 3 - traitement des particules**

On dissout 11,5 g de PVP de masse moléculaire 30 000 dans 750 g d'eau déionisée puis on ajoute sous agitation 750 g de la dispersion issue de l'étape 2 ci-dessus.

5 Le mélange obtenu est transféré dans un réacteur et la température est élevée jusqu'à 90°C. Le pH est ajusté à 9 par l'ajout de soude.

On y introduit de façon continue et simultanée une solution de silicate de sodium (solution à 335 g/l de SiO<sub>2</sub>) contenant l'équivalent de 30 g de SiO<sub>2</sub> et une solution d'acide sulfurique à 80 g/l. Le débit de la solution de silicate alcalin est fixé à 2 ml/min, le  
10 pH est régulé à 9 par l'ajout de l'acide sulfurique

Après introduction des réactifs, la température est maintenue à 90 °C pendant 2 h.

**Etape 4 - Récupération des particules et remise en dispersion**

15 Après refroidissement, la dispersion est centrifugée. Le gâteau obtenu est lavé trois fois à l'eau, puis redispersé à pH 8,5 avec un extrait sec de 40 % en poids.

La taille des particules mesurée par MET est de 65 nm, l'indice de polydispersité est de 1,1. La surface spécifique des particules est de 140 m<sup>2</sup>/g selon la méthode BET.  
20 le taux de SiO<sub>2</sub> mesuré par fluorescence X est de 16 % en poids par rapport au dioxyde de titane.

**Exemple 2 - Préparation d'une dispersion selon l'invention avec un traitement à base de silice/alumine**

25

**Etape 1 - Hydrolyse**

On ajoute successivement à 1300 g d'une solution d'oxychlorure de titane à 1,73 mol/kg :

- 121 g d'acide chlorhydrique à 36 %, 30
- 15,14 g d'acide citrique,
- 1562 g d'eau épurée,
- 10,30 g (3,6 % /TiO<sub>2</sub>) de germes d'anatase présentant une taille comprise entre 5 et 6 nm.

Le mélange est porté à ébullition et y est maintenu pendant 3 h.

35

### Etape 2 - Récupération des particules et remise en dispersion

La solution est ensuite filtrée et les particules obtenues sont lavées à l'eau jusqu'à élimination complet des chlorures. Elles sont ensuite redispersées à pH 9 (contrôlé par l'ajout de soude) avec un extrait sec est de 20 % en poids.

5

La dispersion obtenue est stable. La taille des particules mesurée par MET est de 60 nm. L'analyse par diffraction X indique que les particules sont à base de dioxyde de titane uniquement sous forme anatase. Les particules sont sous forme de dioxyde de titane polycristallin, elles présentant une surface spécifique BET de 300 m<sup>2</sup>/g.

10

### Etape 3 - traitement des particules

On introduit 750 g de la dispersion obtenue à l'issue de l'étape 2 dans un réacteur muni d'une agitation. Puis, on ajoute 750 g d'eau épurée et on élève la température jusqu'à 90 °C. Le pH de la dispersion est ajusté à 9 par ajout de soude.

15

On introduit tout d'abord de façon continue et simultanément une solution de silicate de sodium (solution à 335 g/l de SiO<sub>2</sub>) contenant l'équivalent de 7,5 g de SiO<sub>2</sub> et une solution d'acide sulfurique à 80 g/l dans une quantité telle que le pH est maintenu à 9. Le débit de la solution de silicate de sodium est fixé à 2 ml/min. On observe ensuite un temps de mûrissement de 1 h à 90 °C.

20

On introduit ensuite, à pH 9 et à 90 °C, de façon continue une solution aqueuse d'aluminate de sodium (solution à 240 g/l en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) contenant l'équivalent de 22,5 g de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Le débit de la solution d'aluminate est de 2 ml/min, le pH est régulé à 9 par introduction simultanée d'une solution aqueuse d'acide sulfurique 6N.

Lorsque les réactifs ont été introduits, on effectue un temps de mûrissement de 2 h à 90 °C, puis la dispersion est refroidie.

25

### Etape 4 - Récupération des particules et remise en dispersion

La dispersion issue de l'étape 3 est centrifugée. Le gâteau obtenu est lavé trois fois avec de l'eau ? puis ce gâteau est redispersé.

30

Le pH de la dispersion est ajusté à 7,5 par ajout de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, elle présente un extrait sec de 30 % en poids.

La taille des particules mesurée par MET est de 60 nm. Les particules présentent une surface spécifique BET de 140 m<sup>2</sup>/g. Les particules sont légèrement agglomérées.

35



**Exemple 3 - Préparation d'une dispersion selon l'invention avec un traitement à base de silice**

**Etape 1 - Hydrolyse**

- 5 On ajoute successivement à 1300 g d'une solution d'oxychlorure de titane à 1,73 mol/kg :
- 121 g d'acide chlorhydrique à 36 %,
  - 15,14 g d'acide citrique,
  - 1562 g d'eau épurée,
- 10 - 10,30 g (3,6 % /TiO<sub>2</sub>) de germes d'anatase présentant une taille comprise entre 5 et 6 nm.

Le mélange est porté à ébullition et y est maintenu pendant 3 h.

**Etape 2 - Récupération des particules et remise en dispersion**

- 15 La solution est ensuite filtrée et les particules obtenues sont lavées à l'eau jusqu'à élimination complète des chlorures. Elles sont ensuite redispersées à pH 9 (contrôlé par l'ajout de soude) avec un extrait sec est de 20 % en poids.

- 20 La dispersion obtenue est stable. La taille des particules mesurée par MET est de 60 nm. L'analyse par diffraction X indique que les particules sont à base de dioxyde de titane uniquement sous forme anatase.

**Etape 3 - traitement des particules**

- 25 On introduit 750 g de la dispersion obtenue à l'issue de l'étape 2 dans un réacteur muni d'une agitation. Puis, on ajoute 750 g d'eau épurée et on élève la température jusqu'à 90 °C. Le pH de la dispersion est ajusté à 9 par ajout de soude.

- On y introduit de façon continue et simultanée une solution de silicate de sodium (solution à 335 g/l de SiO<sub>2</sub>) contenant l'équivalent de 30 g de SiO<sub>2</sub> et une solution
- 30 d'acide sulfurique à 80 g/l. Le débit de la solution de silicate alcalin est fixé à 2 ml/min, le pH est régulé à 9 par l'ajout de l'acide sulfurique

Après introduction des réactifs, la température est maintenue à 90 °C pendant 2 h.

- 35 **Etape 4 - Récupération des particules et remise en dispersion**

La dispersion issue de l'étape 3 est centrifugée. Le gâteau obtenu est lavé trois fois avec de l'eau puis ce gâteau est redispersé.

Le pH de la dispersion est ajusté à 7,5 par ajout de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, elle présente un extrait sec de 18,5 % en poids. La taille des particules mesurée par MET est de 60 nm. Les particules sont légèrement agglomérées.

#### 5 Exemple 4 - Préparation cosmétique anti-UV

On prépare une composition cosmétique anti-UV selon l'invention à partir de la dispersion de dioxyde de titane de l'exemple 3 en suivant la formulation suivante :

10	CTFA	Ingrédients	% en poids
	cyclométhicone	Mirasil CM5	3
	huile minérale	Marcol 82	10
	huile de tournesol		4
15	decyl oléate	Cetiol V	2
	acétate de vitamine E		0,3
	alcool stéarate POE-21	Brij 721	1,5
	alcool stéarate POE-2	Brij 72	3
	conservateur	Germaben II	0,2
20	diphényldiméthicone en émulsion	Mirasil DPME-E	3
	hydroxypropyl guar	Jaguar HP 8	0,2
	glycerol		3
	acide citrique		qs pour que pH = 6,5
	eau déionisée		qs 100
25	TiO <sub>2</sub> en dispersion	selon exemple 3	5

#### Mesure de photostabilité de la composition

Visuellement, on n'observe aucun bleuissement.

30

#### Mesure de l'indice SPF (Sun Protection Factor) in vitro

Cet indice a été mesuré à l'aide d'un appareil SPF290 d'optométrie selon la méthode décrite dans "Cosmetics & Toiletries", Vol.107, N°10, p.119.

L'indice SPF est  $7,2 \pm 0,8$  pour une application de 2 mg/cm<sup>2</sup>.

35

## REVENDEICATIONS

1. Dispersion de particules de dioxyde de titane anatase obtenue par :

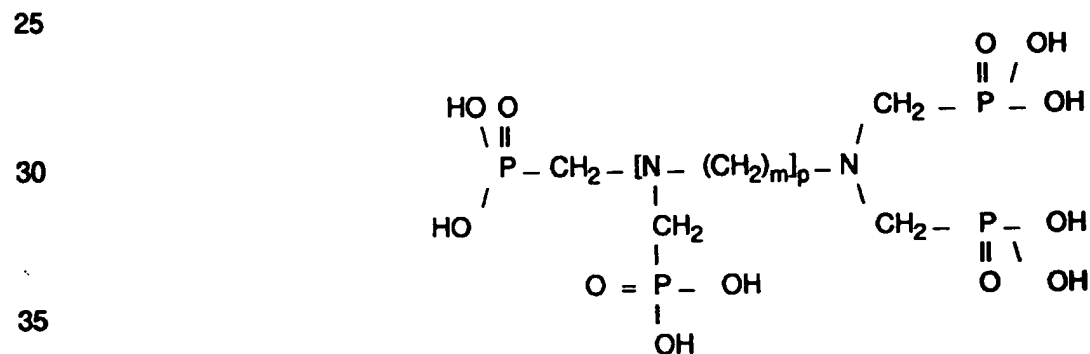
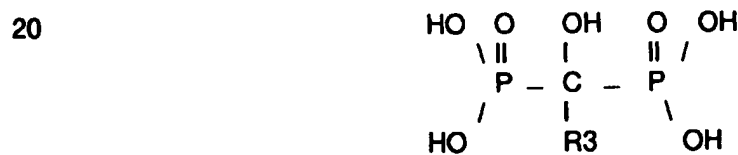
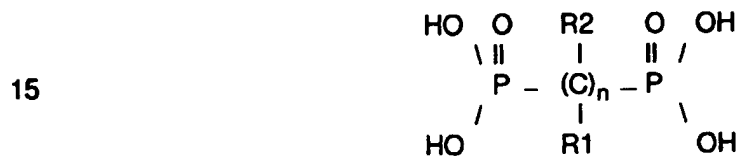
1. hydrolyse d'au moins un composé du titane A en présence d'au moins un  
5 composé B choisi parmi :

(i) les acides qui présentent :

- soit un groupement carboxyle et au moins deux groupements hydroxyles et/ou  
amines,

10 - soit au moins deux groupements carboxyles et au moins un groupement  
hydroxyle et/ou amine,

(ii) les acides phosphoriques organiques de formules suivantes :



dans lesquelles, n et m sont des nombres entiers compris entre 1 et 6, p est un  
nombre entier compris entre 0 et 5, R1, R2, R3 identiques ou différents  
40 représentant un groupement hydroxyle, amino, aralkyl, aryl, alkyl ou l'hydrogène,

(iii) les composés capables de libérer des ions sulfates en milieu acide,

(iv) les sels des acides décrits ci-dessus,

et en présence de germes de dioxyde de titane anatase présentant une taille d'au plus 5  
nm et dans un rapport pondéral exprimé en  $\text{TiO}_2$  présent dans les germes/titane présent

45 avant introduction des germes dans le milieu d'hydrolyse, exprimé en  $\text{TiO}_2$  compris entre  
0,01 % et 3 %.

**2. récupération des particules obtenues à la suite de l'hydrolyse et remise en dispersion de ces particules,**

**3. traitement des particules issues de l'étape 2 par précipitation d'une couche d'au moins un sel, oxyde ou hydroxyde métallique.**

**5**

**2. Dispersion selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'après l'étape 3, on récupère les particules obtenues à la suite du traitement, et on les remet en dispersion.**

**10 3. Dispersion selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le composé du titane A est choisi parmi les halogénures, les oxyhalogénures tels que l'oxychlorure de titane, les nitrates, les alcoxydes de titane, les sulfates et les sulfates synthétiques.**

**4. Dispersion selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le composé B est un acide hydroxydi- ou hydroxytricarboxylique tel que l'acide citrique.**

**15**

**5. Dispersion selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que la concentration molaire du composé B par rapport à celle du composé du titane A est comprise entre 0,2 et 10 %.**

**20 6. Dispersion selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que l'hydrolyse est effectuée à une température supérieure ou égale à 70 °C.**

**25 7. Dispersion selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce qu'au cours de l'étape 2, après la récupération des particules obtenues à la suite de l'hydrolyse et avant leur remise en dispersion, on neutralise les particules et on leur fait subir au moins un lavage.**

**30 8. Dispersion selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce qu'au cours de l'étape 3, on précipite à la surface des particules une couche d'au moins un sel, oxyde ou hydroxyde de silicium ou d'aluminium sous forme simple ou mixte.**

**9. Dispersion selon la revendication 8, caractérisée en ce qu'on précipite le composé du silicium à partir d'un sel de silicium tel qu'un silicate alcalin.**

**35 10. Dispersion selon l'une quelconque des revendications 8 ou 9, caractérisée en ce qu'on précipite le composé d'aluminium à partir d'un sel d'aluminium tel que le sulfate d'alumine, l'aluminate de soude, le chlorure basique d'aluminium, l'hydroxyde d'aluminium diacétate.**

11. Dispersion selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisée en ce qu'au cours de l'étape 3, on précipite une quantité de sel, oxyde ou hydroxyde telle que le rapport en poids de ces sels, oxydes ou hydroxydes sur le dioxyde de titane est d'au plus 60 % en poids.
12. Dispersion selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée en ce qu'on introduit de la polyvinylpyrrolidone (PVP) dans une quantité d'au moins 1 % en poids par rapport au dioxyde de titane entre les étapes 2 et 3 et/ou au cours de l'étape 2.
13. Dispersion selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée en ce que les particules de dioxyde de titane présentent un diamètre compris entre 25 et 100 nm.
14. Dispersion selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisée en ce que l'indice de dispersion des particules est d'au plus 1,3.
15. Dispersion selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisée en ce que les particules présentent une surface spécifique d'au moins 100 m<sup>2</sup>/g.
16. Poudre à base de dioxyde de titane, caractérisée en ce qu'elle comprend des agglomérats de particules d'oxyde de titane sous forme anatase, la taille des agglomérats étant comprise entre 1 et 40 µm et celle des particules entre 25 et 100 nm.
17. Procédé de préparation de la poudre selon la revendication précédente, caractérisé en ce qu'on sépare les particules de la phase liquide de la dispersion selon l'une des revendication 1 à 15.
18. Utilisation de la dispersion selon l'une des revendications 1 à 15 ou de la poudre selon la des revendication 16 en tant qu'agent anti-UV.
19. Utilisation selon la revendication 18 dans les formulations pour cosmétiques, vernis, peintures et dans les plastiques.
20. Composition cosmétique anti-UV, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins une dispersion selon les revendications 1 à 15 et/ou au moins une poudre selon la revendication 16, en quantité telle que la teneur d ladite composition n dioxyde de titane est d'au moins 1 %, de préférence d'au plus 25 % en poids.

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	EP-A-0 335 773 (RHÔNE-POULENC)  * colonne 1, ligne 60 - colonne 2, ligne 2 * * colonne 2, ligne 47 - colonne 3, ligne 7; revendications 1-5,14; exemples 1-4 * ---	1,3,4,6, 16,17
X	EP-A-0 351 270 (RHÔNE-POULENC CHIMIE)  * page 3, ligne 34-6; revendication 1; exemples 1,2,4,5 * ---	1,3,4,6, 16
X	US-A-4 923 682 (G.L. ROBERTS ET AL.) * colonne 3, ligne 22-28; revendication 1 *	1,3,4,17
X	--- DATABASE WPI Week 8310 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 83-23326K XP002017278 & JP-A-58 013 668 (HORUBEIN KOGYO) , 26 Janvier 1983 * abrégé *	16,19
A	--- DATABASE WPI Week 8414 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 84-084520 XP002017279 & JP-A-59 033 364 (SANYO SHIKISO) , 23 Février 1984 * abrégé *	1
--- -/--		
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
30 Octobre 1996		Van Bellingen, I
<p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'un moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1  
EPO FORM 150 (12.92) (P4C13)

RAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

2744914

N° d'enregistrement  
national

FA 523516  
FR 9601850

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	<p>DATABASE WPI Week 9412 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 94-098009 XP002017280 &amp; JP-A-06 049 388 (ISHIHARA SANGYO KAISHA) , 22 Février 1994 * abrégé *</p> <p>-----</p>	1
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
30 Octobre 1996		Van Bellingen, I
<p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1

EPO FORM 1503 (04.82) (P04C11)